



REC'D 04 FEB 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 53 839.5 ✓

Anmeldetag: 14. November 2002 ✓

Anmelder/Inhaber: Hansgrohe AG, Schiltach/DE

Bezeichnung: Beschichtungsverfahren

IPC: B 05 D, C 09 D, B 32 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stark

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

14. November 2002
TM/hw
Unser Zeichen: P 40 962 DE

Beschreibung

Beschichtungsverfahren

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere von Sanitärgegenständen wie Sanitärmaturen, mit mindestens teilweise metallischen Oberflächen sowie die mit diesem Verfahren herstellbaren Gegenstände.

10 Bereits seit langem werden die unterschiedlichsten Gegenstände aus den verschiedensten Gründen mit anorganischen oder organischen Stoffen beschichtet. Grund für diese Beschichtungen sind zum einen funktionelle Anforderungen, z. B. der Korrosionsschutz, oder zum anderen dekorative Anforderungen, z. B. das optische Erscheinungsbild. Meist werden Gegenstände sowohl aus funktionellen als auch aus dekorativen Gründen beschichtet.

15 Für die verschiedenen Anwendungsfälle sind sowohl organische Beschichtungssysteme (organische Polymere), als auch anorganische Beschichtungssysteme (Metalle, Keramik, Glas) verbreitet. In vielen Fällen, insbesondere bei der Verwendung anorganischer Beschichtungssyste-

me, setzt der Einsatz entsprechender Beschichtungswerkstoffe jedoch daran, daß kein Beschichtungsverfahren existiert, das industriell angewendet werden kann. Eine gewisse Abhilfe hat hier das sogenannte Sol-Gel-Verfahren gebracht, das sich in der Literatur auch unter dem 5 Stichwort „Sol-Gel-Beschichtungen“ widerspiegelt.

Beim Sol-Gel-Verfahren werden als Ausgangsmaterialien hydrolysebare anorganische Verbindungen eingesetzt. Besonders verbreitet sind hier Alkoxide von Titan, Aluminium, Zirkonium und Silizium. Diese Verbindungen werden in einem ersten Reaktionsschritt hydrolysiert (Umsetzung mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren). Diese Hydrolyse führt zu einem reaktiven Zwischenprodukt, dem sogenannten Sol. In diesem Sol liegen die hydrolysierten Verbindungen als kolloidale Teilchen vor. Das Sol kann dann als Beschichtungssystem dienen.

10 Anschließend wird das Sol in einem zweiten Reaktionsschritt, einer Kondensationsreaktion, zu polymeren Verbindungen umgesetzt. Hierbei bildet sich durch Gelierung das sogenannte Gel aus. Die Kondensationsreaktion erfolgt üblicherweise durch Anwendung höherer Temperaturen (beispielsweise > 140 °C), so daß dieser Schritt dem sogenannten 15 Einbrennen bei konventionellen Lacken vergleichbar ist.

20 Ist die Kondensationsreaktion abgeschlossen, so liegen üblicherweise anorganische oxidische Polymerstrukturen vor. Es ist auch möglich, durch Zugabe organischer Komponenten das Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Hybridpolymere zu nutzen.

25 Während die Grundlagen des Sol-Gel-Verfahrens wissenschaftlich vergleichsweise gut untersucht sind, bereitet die technische Umsetzung in vielen Fällen immer noch Schwierigkeiten. Dies betrifft insbesondere die 30 Beschichtung von Gegenständen, die sowohl in funktioneller Hinsicht als auch in dekorativer Hinsicht besonders hohe Anforderungen stellen. Dies sind beispielsweise Sanitärgegenstände, die im Bad und Küche Verwendung finden, insbesondere die sogenannten Sanitärmaturen.

Armaturen, und Sanitärgegenstände allgemein, müssen im Maße korrosionsbeständig sein, leicht zu reinigen sein, kratzbeständig sein, um nur einige der technischen Anforderungen zu nennen. Gleichzeitig müssen die Sanitärgegenstände den dekorativen Ansprüchen genügen, 5 d. h. es müssen beispielsweise glänzende oder matte Oberflächen auch mit aufgebrachter Beschichtung realisierbar sein. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Grundkörper von Sanitärgegenständen, insbesondere Sanitärrämmaturen, aus unterschiedlichen Materialien bestehen können, beispielsweise Messing oder Kunststoff, die wiederum in unterschiedlichen Randbedingungen für eine Beschichtungsverfahren resultieren. Insbesondere die Verwendung von Kunststoffgrundkörpern, beispielsweise aus ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) stellt hier besondere Anforderungen, da solche Kunststoffe gegenüber höheren Temperaturen, beispielsweise > 100 °C, nicht beständig sind. 10

Dementsprechend stellt sich die Erfindung die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen wie Sanitärrämmaturen, mit mindestens teilweise metallischen Oberflächen zur Verfügung zu stellen. Dieses Verfahren soll universell anwendbar sein, d. h. es soll zuverlässig durchführbar sein, unabhängig davon, auf welchem Material sich die metallischen Oberflächen befinden. Insbesondere soll das Verfahren jedoch zur Beschichtung von Gegenständen geeignet sein, bei dem sich die metallischen Oberflächen auf einem Grundkörper aus Kunststoff, insbesondere einem bei höheren Temperaturen (> 100 °C) nicht wärmeständigen Kunststoff befinden. Auf diese Weise sollen durch die Erfindung neuartige beschichtete Gegenstände bereitgestellt werden. 15

Diese Aufgabe wird gelöst durch das eingangs genannte Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch den beschichteten Gegenstand mit den Merkmalen des Anspruchs 18 oder des Anspruchs 19. Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens bzw. des Gegenstands 20

sind in den folgenden Ansprüchen 2 bis 17 sowie 20 bis 25 dargestellt. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

5 Erfindungsgemäß wird bei dem eingangs genannten Verfahren gegebenenfalls mindestens ein Vorbehandlungsschritt zur Aktivierung der metallischen Oberflächen durchgeführt. Dann wird auf die metallischen Oberflächen im sogenannten Sol-Gel-Verfahren mindestens ein Organosilan aufgebracht, und die so erhaltene Beschichtung wird in eine Polyisoxan-Beschichtung überführt. Dieses Überführen erfolgt nach der Erfindung vorzugsweise durch thermische Behandlung bei Temperaturen < 100 °C. Insbesondere werden dabei Temperaturen < 70 °C angewandt, damit thermische Verformungen eines möglicherweise verweilten temperaturempfindlichen Materials für einen Grundkörper (z. B. eines Kunststoffs) zuverlässig ausgeschlossen werden. Die Zeitspanne der thermischen Behandlung beträgt vorzugsweise 15 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 1 Stunde. 10

15 Die Dicke der aus dem Verfahren endgültig resultierenden Polyisoxan-Beschichtung ist gegenüber herkömmlichen Beschichtungen vergleichsweise gering und beträgt vorzugsweise < 5 µm. Insbesondere ist die Schichtdicke < 1 µm. Da das bei der Erfindung aufgebrachte Organosilan im Sol in Form kolloidaler Teilchen mit Größen im Nanometer-Bereich vorliegt und die Schichtdicke der Polyisoxan-Beschichtung im Nanometer-Bereich liegt, kann man bei der erfindungsgemäß aufgebrachten Beschichtung im weiteren Sinne von einer Nanometerbeschichtung sprechen. 20

25 Es ist bei der Erfindung weiter bevorzugt, wenn eine Mischung aus mehreren Organosilanen auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird. Dabei handelt es sich vorzugsweise um eine aus zwei Organosilanen bestehende Mischung. Vorzugsweise sind in solchen Organosilan-

30 Es ist bei der Erfindung weiter bevorzugt, wenn eine Mischung aus mehreren Organosilanen auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird. Dabei handelt es sich vorzugsweise um eine aus zwei Organosilanen bestehende Mischung. Vorzugsweise sind in solchen Organosilan-

Mischungen keine separaten organischen Komponenten enthalten, die zu einem parallelen Aufbau organischer Ketten führen könnten. Im Sinne der einleitenden Ausführungen bedeutet dies, daß das bei diesen bevorzugten Ausführungsformen resultierende Polysiloxan einen weitgehend anorganischen Charakter besitzt.

Erfindungsgemäß wird das Organosilan oder die Organosilan-Mischung vorzugsweise als kolloidale wäßrige Lösung eingesetzt. Der Festkörperanteil solcher Lösungen liegt vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%. Die Verwendung solcher wäßriger kolloidaler Lösungen resultiert in einer umweltfreundlichen Verfahrensführung bzw. in umweltfreundlichen Beschichtungen.

Grundsätzlich können nach der Erfundung die unterschiedlichsten Organosilane eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz von insbesondere modifizierten Fluoralkylsilanen. Diese können in wäßriger Lösung bereitgestellt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei einem solchen Silan um 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl-triethoxysilan oder um 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilan.

Genauso ist es bevorzugt, wenn als Organosilan ein (Poly-)Alkoxyssilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilyl-ethan, eingesetzt wird.

Unter Zugrundelegung der oben hervorgehobenen Silane ist erfindungsgemäß der Einsatz von Organosilan-Mischungen aus einem modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl-triethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilan mit einem (Poly-)Alkoxyssilylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilyl-ethan, bevorzugt.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist, wie bereits erläutert, dann besonders vorteilhaft durchführbar, wenn sich die metallischen Oberflächen

5 auf einem Kunststoffgrundkörper befinden. Bei dem entsprechenden Kunststoff kann es sich um einen solchen handeln, der gegenüber höheren Temperaturen, insbesondere gegenüber Temperaturen > 100 °C, nicht beständig ist. Insbesondere ist hier als Kunststoff ABS (Acrylnitril-5-Butadien-Styrol-Copolymer) zu nennen. Nur der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Erfindung selbstverständlich auch Ausführungen umfaßt, bei denen der Kunststoff, der die metallischen Oberflächen

10 träßt, selbst wiederum auf ein anderes Material aufgebracht ist, beispielsweise in Form einer Beschichtung vorliegt.

15 Bei einer zweiten Gruppe von bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung befinden sich die metallischen Oberflächen auf einem Grundkörper aus Edelstahl, Aluminium, Zink(druckguß) oder Messing oder werden von diesen Materialien direkt gebildet. Auch hier können diese Materialien selbst wiederum auf einem weiteren Untergrund ausgebildet

20 sein.

Grundsätzlich kann es sich erfundungsgemäß bei den metallischen Oberflächen um die Oberflächen beliebiger Metalle oder Metalllegierungen handeln. Dabei kann der zu beschichtende Gegenstand aus dem entsprechenden Metall oder der entsprechenden Metalllegierung selbst gefertigt sein. Bevorzugt sind darüber hinaus die Fälle, bei denen ein Grundkörper, beispielsweise aus Kunststoff, mit dem entsprechenden Metall oder der entsprechenden Metalllegierung beschichtet ist. In solchen Fällen muß diese Beschichtung nicht auf allen Oberflächen des Grundkörpers vorhanden sein. Es reicht aus, wenn diese Oberflächen mindestens teilweise mit dem entsprechenden Metall oder der entsprechenden Metalllegierung beschichtet sind. Diese Metallschicht oder Legierungsschicht kann auf den Grundkörper dabei durch beliebige physikalische, chemische oder elektrochemische Prozesse aufgebracht werden.

25

In diesem Zusammenhang ist es bei dem erfindungsgemäß bevorzugt, wenn es sich bei den metallischen Oberflächen um solche aus Nickel, Nickel-Wolfram, Palladium-Nickel, Chrom, Aluminium oder Stahl handelt. Im Falle von Stahl bestehen diese Oberflächen vorzugsweise aus Edelstahl. Alle diese metallischen Werkstoffe werden insbesondere in der Sanitärbraanche häufig verwendet, sei es als metallischer Grundkörper (Stahl, Edelstahl, z. B. Edelstahl gebürstet, Aluminium) oder als metallische Beschichtung (Nickel, z. B. Nickelmatt, Nickel-Wolfram, Palladium-Nickel, Chrom) auf einem anderen Grundmaterial. Unter solchen Beschichtungen, insbesondere Nickelbeschichtungen, kann sich, vorzugsweise auf einem Kunststoffgrundkörper, eine Kupferschicht befinden. Auf diesen Materialien, insbesondere auf metallischen Oberflächen aus Chrom, können sich vorzugsweise weitere anorganische, beispielsweise durch PVD-Verfahren abgeschiedene Schichten, insbesondere aus Nitriden (wie TiN, ZrN oder ZrCN) befinden.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt sind Verfahren, bei denen es sich bei den metallischen Oberflächen um solche aus Kupfer oder aus einem Edelmetall bzw. allen deren Legierungen handelt. Von den Edelmetallen sind hier insbesondere Silber oder Gold sowie deren Legierungen zu nennen. Gerade auch Silber und Gold können als metallische Oberflächen in der Sanitärbraanche für besonders hochwertige Produkte Verwendung finden.

Insbesondere in den Fällen, bei denen metallische Oberflächen aus Kupfer oder aus einem Edelmetall (vorzugsweise Silber oder Gold) beschichtet werden, ist erfindungsgemäß eine besondere Verfahrensführung von Vorteil. Dabei wird vor dem Aufbringen des Organosilans auf die metallischen Oberflächen ein sogenannter Primer auf diese metallischen Oberflächen aufgebracht. Dieser Primer dient zur Verbesserung der Haftung des Organosilans an der metallischen Oberfläche. Dieser zusätzliche Verfahrensschritt ist insbesondere in den Fällen angebracht,

in denen die metallischen Oberflächen frisch (vorzugsweise elektrochemisch) abgeschieden werden, bevor das Organosilan aufgebracht wird. Hier sind insbesondere elektrochemisch abgeschiedene Schichten aus Kupfer, Gold oder Silber zu nennen.

5 Bei dem erwähnten Primer handelt es sich vorzugsweise um ein langketiges, ω -funktionalisiertes Mercaptan. Dieses wird insbesondere in alkoholischer, vorzugsweise ethanolischer Lösung eingesetzt. Derartige Mercaptane lassen sich durch die Formel

10 $\text{HS-(CH}_2\text{)}_n\text{X}$

15 darstellen. Wie aus der Formel hervorgeht, befindet sich in ω -Position zur Mercapto-Gruppe eine weitere funktionelle Gruppe, wobei es sich bei X um eine Hydroxyl-, Carboxyl-, Formyl-, Acetyl-, Vinyl-, Amino-, Chinal-, Hydrochinyl-, Triethylenglycyl- oder Amino-Gruppe handeln kann. Bevorzugt sind Mercaptane, bei denen die funktionelle Gruppe X die Hydroxylgruppe ist.

20 Das in der obigen Formel dargestellte Gerüst der aliphatischen Kette zwischen Mercaptogruppe und funktioneller Gruppe X kann erfindungsgemäß auch durch Ethylenglycoleinheiten verlängert oder modifiziert sein. Die entsprechenden Verbindungen lassen sich durch die folgende Formel darstellen:

25 $\text{HS-(CH}_2\text{)}_n\text{-}(\text{EG})_m\text{-X}$

mit EG als Symbol für die Ethylenglycoleinheit.

30 Als bevorzugte Primer im Sinne der obigen Ausführungen sind hervzuheben:

-11-Mercapto-1-undecanol ($\text{HS-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OH}$) und

-1-Mercaptoundec-11-yl)tetra(ethylenglycol) (HS-(CH₂)₇-(-EG)₄-OH).

Eine weitere Erläuterung des Einsatzes der genannten Primer beim erfundungsgemäßen Verfahren kann den noch folgenden Beispielen entnommen werden.

Wie bereits angesprochen kann bei dem erfundungsgemäßen Verfahren zur Aktivierung der metallischen Oberflächen vor Durchführung des SöI-Gel-Verfahrens mindestens ein Vorbehandlungsschritt durchgeführt werden. Die dabei benutzten chemischen und/oder physikalischen Methoden sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Es handelt sich dabei bei beispielweise um geeignete Entfettungsschritte, die unter den Stichworten anodische Entfettung, kathodische Entfettung, Heißentfettung, Ultraschallentfettung und dergleichen bekannt sind. Als Lösungsmittel finden dabei beispielsweise Trichlorethylen (Tri) oder Tetrachlorethylen (Perchlorethylen, Per) Verwendung. Diese Methoden können für die unterschiedlichen Metalloberflächen (auch in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Grundkörper) angewendet und modifiziert werden. In besonderen Fällen, beispielsweise bei Mattchromuntergründen, können auch spezielle Vorreinigungs-/Aktivierungsschritte angebracht sein, wie beispielsweise eine anodische Oxidation in verdünnter Phosphorsäure.

Bei den bisher angesprochenen Ausführungsformen des erfundungsgemäßen Verfahrens erhält man eine im wesentlichen farblose Polysiloxan-Beschichtung auf der metallischen Oberfläche. Dies bedeutet, daß der beschichtete Gegenstand, insbesondere die Sanitärmatur im optischen Erscheinungsbild mit dem unbeschichteten Gegenstand übereinstimmt. Es ist erfundungsgemäß jedoch auch möglich, das Verfahren so abzuwandeln, daß farbige Beschichtungen entstehen. Dementsprechend können geeignete Farbstoffe oder Pigmente in das Organosilan bzw. die Organosilan-Mischung eingemischt werden. Dadurch werden die Farbstoffe/Pigmente in die Polysiloxan-Beschichtung eingebaut. Dies

resultiert in einer transluzenten und lichtechten Beschichtung unter Beibehaltung des insgesamt metallischen Charakters des beschichteten Gegenstandes. Als geeignete Farbstoffe sind in diesem Zusammenhang die Triphenylmethanfarbstoffe zu nennen. Auch eine Einfärbung mit anorganischen Farbpigmenten wie Chromaten, Permanganaten und Cyanoferraten ist möglich.

Erfundungsgemäß kann das Organosilan in verschiedener Weise auf den metallischen Oberflächen aufgebracht werden. Hier sind als Stichworte 10 Tauchen, Fluten, Schleudern zu nennen. Es ist erfundungsgemäß bevozugt, wenn das Organosilan oder die Organosilan-Mischung auf die metallischen Oberflächen aufgesprührt wird. Dabei kann die Öffnung der Sprühdüse erfundungsgemäß sehr klein gehalten werden mit Querschnitt unter 0,7 mm. Als sogenannter Sprühvordruck können Werte zwischen 1 bar und 10 bar, vorzugsweise von ca. 2 bar bis ca. 5 bar, verwendet werden.

Wie bereits beschrieben, umfaßt die Erfindung die beschichteten Gegenstände, die nach dem erfundungsgemäß Verfahren herstellbar 20 sind. Vorzugsweise handelt es sich hier um jede Art von Sanitärtgegenständen, wie sie in Bad und Küche funktionell oder dekorativ Verwendung finden. Insbesondere sind hier die sogenannten Sanitärmaturen zu nennen.

25 Die erfundungsgemäß beschichteten Gegenstände sind vorzugsweise aus einem Messinggrundkörper oder einem Kunststoffgrundkörper, mindestens einer und vorzugsweise genau einer sich auf dem Grundkörper befindenden Metallschicht und einer sich auf der Metallschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung aufgebaut. Die Metallschicht besteht dabei vorzugsweise aus Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Wolfram (NiW) oder Chrom. Findet ein Kunststoffgrundkörper Verwendung, so besteht dieser vorzugsweise aus ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-

Copolymer). Auf die obigen Ausführungen zum erfindungsgemäß beschichtete Gegenstände, bei Verfahren wird diesbezüglich ausdrücklich Bezug genommen.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäß beschichtete Gegenstände, die aus einem metallischen Grundkörper aus Messing, Edelstahl, Aluminium und Zink (Druckguß) oder einem Kunststoffgrundkörper, mindestens einer und vorzugsweise genau einer sich auf dem Grundkörper befindenden Metallschicht, einer sich auf dieser Metallschicht befindenden Schicht aus Silber oder Gold, einer sich auf der Silber- oder Goldschicht befindenden Primer-Schicht befindenden und einer sich auf der Primer-Schicht Polysiloxan-Beschichtung aufgebaut sind. Auch hier sind für die besagte Metallschicht insbesondere Nickel, Palladium-Nickel, Nickel-Wolfram und Chrom als Metalle zu nennen. Im Falle des Einsatzes eines Kunststoffgrundkörpers ist ebenfalls ein solcher aus ABS bevorzugt. Die Primer-Schicht besteht vorzugsweise aus einem langketigen, ω -funktionalisierten Mercaptan. Diesbezüglich wird auf die obigen Ausführungen zum erfindungsgemäß beschichteten Verfahren Bezug genommen.

In Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen sollen im folgenden noch die folgenden erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände hergehoben werden. Dabei handelt es sich um beschichtete Gegenstände mit dem folgenden Aufbau/Schichtaufbau:

1. Gegenstand mit
 - einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht, und
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
2. Gegenstand mit
 - einem Messinggrundkörper,

- 30 Bei allen beschriebenen Gegenständen weist die Polysiloxan-Beschichtung erfindungsgemäß eine Schichtdicke auf, die im Vergleich

– sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht, und einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

- 5 3. Gegenstand mit
 - einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht,
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
 - einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht,
 - einer sich auf dem langketigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
 - einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
- 10 15 Vorzugsweise kann sich auf dem Kunststoffgrundkörper unter der Nickelschicht eine Kupferschicht befinden.
- 20 4. Gegenstand mit
 - einem Messinggrundkörper,
 - einer sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht,
 - einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
 - einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht,
 - vorzugsweise aus einem langketigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
 - einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
- 25 30

mit üblichen Beschichtungen gering ist. Vorzugsweise beträgt die Schichtdicke $< 5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 1 \mu\text{m}$.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die daraus resultierenden beschichteten Gegenstände weisen eine ganze Reihe von Vorteilen auf. Die erhaltenen Polysiloxan-Schichten haben eine hohe Transparenz und eine geringe Reflexivität. Die Polysiloxan-Oberflächen sind leicht zu reinigen und besitzen einen guten Abperleffekt für Wasser. Sie sind kratzbeständig und UV-beständig. Auch die Korrosionsbeständigkeit ist sehr gut. Sofern die Beschichtungen auf eine metallische Oberfläche aus Silber und/oder Gold aufgebracht werden, wird diesen Metallen ein wissamer Anlaufschutz verliehen. Alle diese Eigenschaften machen das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erhaltenen Gegenstände in besonderer Weise für den Einsatz im Sanitärbereich geeignet. Die eingangs genannten hohen Anforderungen, die in diesem Bereich gestellt werden, können zuverlässig erfüllt werden.

Schließlich umfaßt die Erfindung noch eine Zusammensetzung zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen, wie sie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann. Diese Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organosilan-Mischung aus mindestens einem insbesondere modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoroctyl-triethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilan, und einem (Poly-)Alkoxyalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilyl-ethan handelt. Bei der Zusammensetzung handelt es sich vorzugsweise um eine wäßrige Lösung, d. h. um eine Lösung mit dem hauptsächlichen Lösungsmittelbestandteil Wasser. In geringen Mengen können organische Lösungsmittel, vorzugsweise Alkohole, insbesondere Ethanol, vorhanden sein. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung in Form einer Lösung vorliegen, die einen vergleichsweise geringen Anteil an Wasser enthält, und dann unmittelbar vor Verwendung

durch Löse von Wasser entsprechend verdünnt wird. Bei allen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen handelt es sich üblicherweise um kolloidale Lösungen, bei denen die reaktiven monomeren oder oligomeren Vorstufen als Sol für die spätere Kondensationsreaktion zu den Polysiloxanen vorliegen. Sofern mit der Zusammensetzung farbige Beschichtungen erhalten werden sollen, können in der bereits beschriebenen Weise Farbstoffe/Pigmente eingemischt sein.

Die genannten Vorteile und weitere Vorteile der Erfindung zeigen sich in 5 den jetzt folgenden Beispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Dabei können die einzelnen Merkmale für sich allein oder in Kombination miteinander verwirklicht sein.

Beispiele

Zur Beschichtung von Sanitärmaturen werden jeweils zwei Grundkörper eines sogenannten Einhebelmischers (ohne Kopf- und Bedienteil) aus Messing bzw. aus dem Kunststoffmaterial ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) bereitgestellt. Auf diese Grundkörper wird in einer dem Fachmann bekannten Weise eine Nickelschicht durch chemisches Vernickeln aufgebracht. Dazu können handelsübliche chemische Nickellösungen verwendet werden.

20 Die so erhaltenen nickelbeschichteten Grundkörper werden in zwei Gruppen aufgeteilt, wobei jede Gruppe aus einem nickelbeschichteten ABS-Grundkörper und einem nickelbeschichteten Messinggrundkörper besteht. Die zwei Grundkörper der einen Gruppe werden direkt erfindungsgemäß beschichtet, während die zwei Grundkörper der zweiten Gruppe vor dieser Beschichtung mit einer Silberschicht versehen werden.

25 Die so erhaltenen nickelbeschichteten Grundkörper werden in zwei Gruppen aufgeteilt, wobei jede Gruppe aus einem nickelbeschichteten Lösungsmittelbestandteil Wasser. In geringen Mengen können organische Lösungsmittel, vorzugsweise Alkohole, insbesondere Ethanol, vorhanden sein. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung in Form einer Lösung vorliegen, die einen vergleichsweise geringen Anteil an Wasser enthält, und dann unmittelbar vor Verwendung

Zum Beschichten mit Silber werden die nickelbeschichteten Grundkörper der zweiten Gruppe mit einem kommerziell erhältlichen Silberelektrolyten (Typ Arguna 621, Firma OMG, Deutschland) elektrolytisch beschichtet. Die Schichtdicke des Silbers beträgt 2 µm.

5 Die so erhaltene Silberoberfläche wird mit voll entsalztem Wasser und anschließend mit Ethanol abgespült. Dieses versilberte Substrat wird in eine 1 mmol/ethanolische Lösung von 11-Mercapto-1-undecanol eingetaucht und 24 h lang in dieser Lösung belassen. Danach wird das so behandelte Substrat zunächst mit Ethanol und dann mit voll entsalztem Wasser abgespült und anschließend getrocknet.

Dann können sowohl die Grundkörper der ersten Gruppe (nickelbeschichtete Grundkörper) als auch die Grundkörper der zweiten Gruppe (silberbeschichtete Grundkörper) erfindungsgemäß weiterbeschichtet werden.

Zu diesem Zweck wird zunächst eine Organosilan-Mischung aus zwei Organosilanen im Verhältnis 1:1 bereitgestellt. Bei dem ersten Organosilan handelt es sich um eine 5 %ige wäßrige Lösung eines modifizierten Fluoralkylsilans (Produkt Dynasylan 8800, Degussa, Deutschland). Dieses Produkt wird als ethanolische Lösung erhalten und kann mit Wasser in entsprechender Weise verdünnt werden. Bei dem zweiten Organosilan handelt es sich um eine Lösung von 5 g 1,2-Bis-trethoxysilylethan (BTSE, Merck, Deutschland) in 30 ml Ethanol.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Organosilan-Mischung) wird die Lösung von BTSE in Ethanol 1 h lang vorhydrolysiert. Dieses Vorhydrat wird in ca. 50 ml verdünnte Essigsäure (pH = 3,5) langsam unter Röhren zugetropt. Die so erhaltene Lösung wird noch 1 h lang gerührt und mit der 5 %igen Lösung des Dynasylan 8800 gemischt.

Die so erhaltene endgültige Zusammensetzung wird auf die metallischen Oberflächen der vier Grundkörper aufgesprührt und zwar bei einem Sprühvordruck von 2 bar und einer minimalen Dosterröfung der Sprühdüse (Querschnitt 0,7 mm) der Sprühpistole. Man lässt die so erhaltene 5 Beschichtung antrocknen und unterzieht sie anschließend einer thermischen Nachbehandlung bei einer Temperatur von 70 °C. Diese Nachbehandlung wird über einen Zeitraum von 45 Minuten durchgeführt.

Bei allen vier Grundkörpern erhält man eine festhaftende geschlossene 10 Polysiloxan-Beschichtung mit hervorragenden Eigenschaften. Das optische Erscheinungsbild der überbeschichteten metallischen Oberflächen (Nickel bzw. Silber) bleibt voll erhalten. Es entstehen leicht zu reinigende, kraftbeständige Oberflächen hoher Transparenz und geringer Reflexivität. Auch über längere Zeiträume ist eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit gegeben und im Falle der silberbeschichteten Grundkörper ein zuverlässiger Anlaufschutz.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere von Sanitärgegenständen wie Sanitäramaturen, mit mindestens teilweise metallischen Oberflächen, bei dem
 - gegebenenfalls mindestens ein Vorbehandlungsschritt zur Aktivierung der metallischen Oberflächen durchgeführt wird,
 - auf die metallischen Oberflächen im sogenannten Sol-Gel-Verfahren mindestens ein Organosilan aufgebracht wird, und
 - die so erhaltene Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung überführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überführung der Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung durch thermische Behandlung bei Temperaturen < 100 °C, vorzugsweise < 70 °C, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Polysiloxan-Beschichtung < 5 µm, vorzugsweise < 1 µm, beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Organosilan-Mischung, vorzugsweise eine aus zwei Organosilanen bestehende Mischung, auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Organosilan oder die Organosilan-Mischung als kolloidale wäßrige Lösung, insbesondere mit einem Festkörperanteil von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Organosilan ein insbesondere modifiziertes Fluoralkylsilan, vorzugsweise in wäßriger Lösung, eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Silan um 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyl-triethoxysilan oder um 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilan handelt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Organosilan ein (Poly-)Alkoxyalkylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Organosilan-Mischung aus einem modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyl-triethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilan, und einem (Poly-)Alkoxyalkylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan, eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich die metallischen Oberflächen auf einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise einem Kunststoffgrundkörper aus ABS, befinden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die metallischen Oberflächen auf einem Grundkörper aus Edelstahl, Aluminium, Zinkdruckguß oder vorzugsweise Messing befinden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den metallischen Oberflächen um

solche aus Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Chrom (NiW) oder Chrom handelt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den metallischen Oberflächen um solche aus Kupfer oder aus einem Edelmetall, vorzugsweise aus Silber oder Gold, handelt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen des Organosilans ein sogenannter Primer auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Primer um ein langketiges, ω -funktionalisiertes Mercaptan handelt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, daß die Kette des Primers aus Methylen-Einheiten und/oder Ethylen glycol-Einheiten aufgebaut ist.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Primer um 11-Mercapto-1-Undecanol handelt.

18. Gegenstand, vorzugsweise Sanitärgegenstand wie Sanitärramaratur, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

19. Gegenstand, vorzugsweise Sanitärgegenstand wie Sanitärramaratur, insbesondere nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:

- einer Messinggrundkörper oder einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
- mindestens einer sich auf dem Grundkörper befindenden Metallschicht, insbesondere aus Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Wolfram (NiW) oder Chrom, und einer sich auf der Metallschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
- 20. Gegenstand, vorzugsweise Sanitärgegenstand wie Sanitärramaratur, insbesondere nach Anspruch 18 oder Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:
 - einem Messinggrundkörper oder einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - mindestens einer sich auf dem Grundkörper befindenden Metallschicht, insbesondere aus Kupfer, Nickel, Palladium-Nickel (PdNi), Nickel-Wolfram (NiW) oder Chrom, und einer sich auf der Metallschicht befindenden Schicht aus Silber oder Gold,
 - einer sich auf der Silber- oder Goldschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.
- 21. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:
 - einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
 - einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht, und einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

22. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:

- einem Messinggrundkörper,
- einer sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht, und
- einer sich auf der Nickelschicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

23. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:

- einem Kunststoffgrundkörper, vorzugsweise aus ABS,
- einer sich auf dem Kunststoffgrundkörper befindenden Nickelschicht,
- einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
- einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
- einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

24. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:

- einem Messinggrundkörper,
- einer sich auf dem Messinggrundkörper befindenden Nickelschicht,
- einer sich auf der Nickelschicht befindenden Silberschicht,
- einer sich auf der Silberschicht befindenden Primer-Schicht, vorzugsweise aus einem langkettigen, ω -funktionalisierten Mercaptan, und
- einer sich auf der Primer-Schicht befindenden Polysiloxan-Beschichtung.

25. Gegenstand nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysiloxan-Beschichtung eine Schichtdicke von $< 5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 1 \mu\text{m}$, aufweist.

26. Zusammensetzung zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organosilican-Mischung aus mindestens einem insbesondere modifizierten Fluoralkylsilan, vorzugsweise aus 1H, 1H-2H, 2H-Perfluoroctyl-triethoxysilan oder aus 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilan, und einem (Poly-)Alkoxyalkylalkan, vorzugsweise 1,2-Bis-triethoxysilylethan handelt.

Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere Sanitärgegenständen, mit metallischen Oberflächen wird nach einem gegebenenfalls vorgesehenen Vorbehandlungsschritt zur Aktivierung der metallischen Oberflächen mindestens ein Organosilan im sogenannten Sol-Gel-Verfahren aufgebracht und die so erhaltene Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung überführt. Diese Überführung der Beschichtung in eine Polysiloxan-Beschichtung erfolgt vorzugsweise durch thermische Behandlung bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 70^{\circ}\text{C}$.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.